

## TiNおよびTi-Al-N系膜の酸化機構

著者	井出 幸夫, 中村 崇, 川崎 義幸
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	54
号	1/2
ページ	28-39
発行年	1999-03-26
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34140">http://hdl.handle.net/10097/34140</a>

# TiN および Ti-Al-N 系膜の酸化機構

井手 幸夫\*, 中村 崇\*\*, 河崎 義幸\*\*\*

High-Temperature Oxidation Mechanism of TiN and Ti-Al-N Films  
prepared by an Activated Reactive Evaporation (ARE) Method.

By Yukio IDE, Takashi NAKAMURA and Yoshiyuki KAWASAKI

Ti-Al-N films were deposited using an activated reactive evaporation (ARE) method with single vapor source of Ti-Al alloys. Oxidation behaviors of Ti-Al-N films were investigated in dry air in the temperature range from 673K to 1173K. Oxidation layers of the films were characterized by XRD, EPMA, XPS and TEM. The results are summarized as follows.

- (1) The oxidation characteristics of Ti-Al-N films improved more than 200 degrees comparing that of TiN film and the oxidation resistance of Ti-Al-N films increase with an increase of Al content in the films.
- (2) Ti-Al-N films obtained by an ARE method had a cubic B1 structure. Ti atoms in the films were substituted by Al atoms.
- (3) TiN films changed directly to  $\text{TiO}_2$  in high temperature oxidation and no Ti-O-N compounds were observed at the interface.
- (4)  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compounds were observed after oxidation of the Ti-Al-N films and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enriched at the surface of the films. This is the reason that the Ti-Al-N films show a good resistance to the oxidation at the high temperature.

(Received November 11 1998)

**Key Words:** High-Temperature, Oxidation, TiN, Ti-Al-N films, Hard coating, Activated reactive evaporation

## 1. 緒 言

硬質物質である B1 構造（立方晶）の TiN は、物理的もしくは化学的に活性化された Ti と N から材料の表面に形成され、切削工具や金型や機械部品などの寿命を向上させる被覆材料として広く用いられている。このときの TiN の総合的な耐久性は、硬度、密着性、耐磨耗性などの物理的性質や耐食性、耐酸化性などの化学的性質に左右される。多くの研究より TiN は 500℃ 付近の比較的低温度で酸化され、材料特性が劣化してしまうことが報告されている<sup>1)</sup>。実際には TiN をコーティングした切削工具や金型は、被加工材との摩擦熱等で、400℃ 以上の温度になることが多々あり、耐酸化性の改善が行われてきた。耐酸化性を改善するため、Ti-N 系に Al を加えた Ti-Al-N 系の金属間化合物が開発されている<sup>1)~3)</sup>。

これまでに Ti-Al-N 系コーティング膜の成膜方法や膜のマクロ的な性状の検討は、数多く報

告されている<sup>4)5)</sup>。これらは膜を工業的に利用する，つまり成膜したものがどの程度の機械的，化学的性能を有しているかを知る点では非常に重要である。しかし，酸化機構をミクロ的に検証した報告は少なく，詳細な酸化機構については不明な点が多い<sup>6)</sup>。また，TiN および Ti-Al-N 系膜作製法は様々な方法が開発され，それぞれの作製方法によって皮膜の性状は，大きく変化すると考えられる。

本研究の目的は，Ti-Al 合金を蒸発源としイオンプレーティング法的一种である活性化反応性蒸着法（以下 ARE 法）<sup>7)8)</sup>を用いて作製した Ti-Al-N 系膜の酸化前と酸化後の表面組成および構造を XRD(X-ray diffraction), EPMA(Electron Probe X-ray microanalyser), AES(Auger Electron Spectroscopy), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) および TEM(Transmission Electron Microscopy) を用いて観察を行い，その酸化機構を明らかにすることにある。

## 2. 実験方法

### 2.1 成膜方法

本実験で用いた TiN および Ti-Al-N 系膜は，ARE 法により作製した。実験装置の模式図および成膜時の条件を Fig. 1 に示す。この装置のシステムは，真空槽内の電源供給部（プローブ，フィラメント，バイアス），電子銃による溶融蒸発部，モニタ装置部および排気系から構成されている。基板には SUS304(150 × 60 × 1mm) を用い，鏡面研磨の後にアセトンにて超音波洗浄を 1.8ks 行い試験片とした。蒸発源には Ti および Ti-Al 合金（Ti/Al 原子比=3:1）を用いた。実験は，まず炉内を排気後，マスフローコントローラにより一定流量に制御した窒素ガスを反応炉内に導入した。その後電子ビームによって Ti または Ti-Al 合金を溶融蒸発させ，フィラメントより放出された熱電子とプローブにより，蒸発元素および窒素ガスが活性化されプラズマを形成させ，成膜を行った。このとき基板に向かってイオン種を移動，加速させるために基板に負のバイアス電圧をかけた。プラズマ中の活性種量は反応炉の側面部に取り付けられた質量分析計と発光分光計によってモニタされ，膜の組成制御に用いた。成膜時間は 1.8ks で，得られた皮膜の膜厚は 2～3 $\mu$ m であった。Table 1 に主な成膜条件を示す。

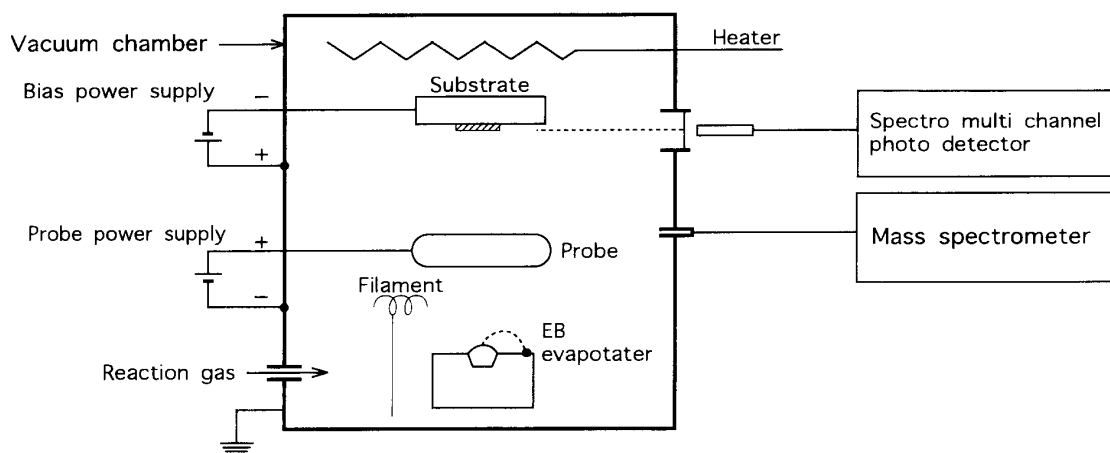


Fig. 1 Schematic diagram of ARE ion plating system.

**Table 1** Experimental conditions for Ti-AlN films.

Probe voltage	40~90V
Bias voltage	-100~-50V
N <sub>2</sub> pressure	$1.73 \times 10^{-2} \sim 8.67 \times 10^{-2}$ Pa
Substrate temp.	623K
EB emission voltage	-6kV

## 2.2 皮膜の酸化

空気中で酸化させた。酸化は模型炉を用いて大気中で行った。空気は乾燥させ流量 150cc/min とし、673K~1173K の温度範囲で 3.6~21.6ks の時間で酸化させた。試料は炉内温度が実験温度に達した均熱帯へ移動し、実験終了後急冷し、直ちにデシケータに入れ保存した。

## 2.3 皮膜の解析

酸化実験前後の皮膜は XRD によって結晶構造を解析した。膜の Ti/Al 原子比は、EPMA の点分析により純 Ti, 純 Al, TiN, AlN を標準試料として ZAF 補正を行い求めた。

酸化前と酸化後の表面および深さ方向の元素の分布状況を調べるために AES および XPS を用いて観察した。AES では、Ti については 418eV, Al については 68eV, (Al 酸化物については 51eV)酸素については 503eV, 窒素については Ti と重なる 387eV の条件で測定を行った。XPS による測定には、JEOL 社製 JPS-90SX 型光電子分光装置および DUPONT 社製 650B 型光電子分光装置を用いた。エッチング条件は、JEOL 社製のものでは加速電圧 700V, 電流 15.0mA, DUPONT 社製のものでは加速電圧 6000V, 電流 1.5mA である。2 台の測定装置を使用した理由として、JEOL 社製のものはエッチング速度は速いが帯電補正の為の金蒸着装置がないこと、DUPONT 社製のものはエッチング速度は遅いが帯電補正ができるためである。このようなことから、帯電補正は DUPONT 社製で行い、深さ方向の分析には JEOL 社製のものを使用した。なお JEOL 社製では積算回数は 5 回、DUPONT 社製では積算回数は 1 回で測定した。試料は SUS304 上に蒸着した試料を、測定装置の試料ホルダーに合うように調整し、測定試料とした。

また、酸化させた試料の微細構造および中間生成相を確認するため、TEM による観察を行った。観察するための試料は、SUS 基板上に蒸着された試料のステンレス基板をエメリー紙で研磨して、ダイヤモンドペーストで鏡面研磨を行った。その後、この薄片試料を直径 3mm の円形に打ち抜き、エタノールおよびアセトンで超音波洗浄を行い、薄片試料 (50~100 $\mu$ m) とした後で所定の温度で酸化処理を行った。その後イオンミリング装置によって Ar スパッタリングを行い、観察できる厚さ (数百~数千 Å) にまで削り、観察試料とした。観察後、得られた電子線回折像は回折斑点の各点の面間隔および面角を測定し、予想物質から計算された面間隔、面指数と対応させることで同定を行った。

## 3. 実験結果

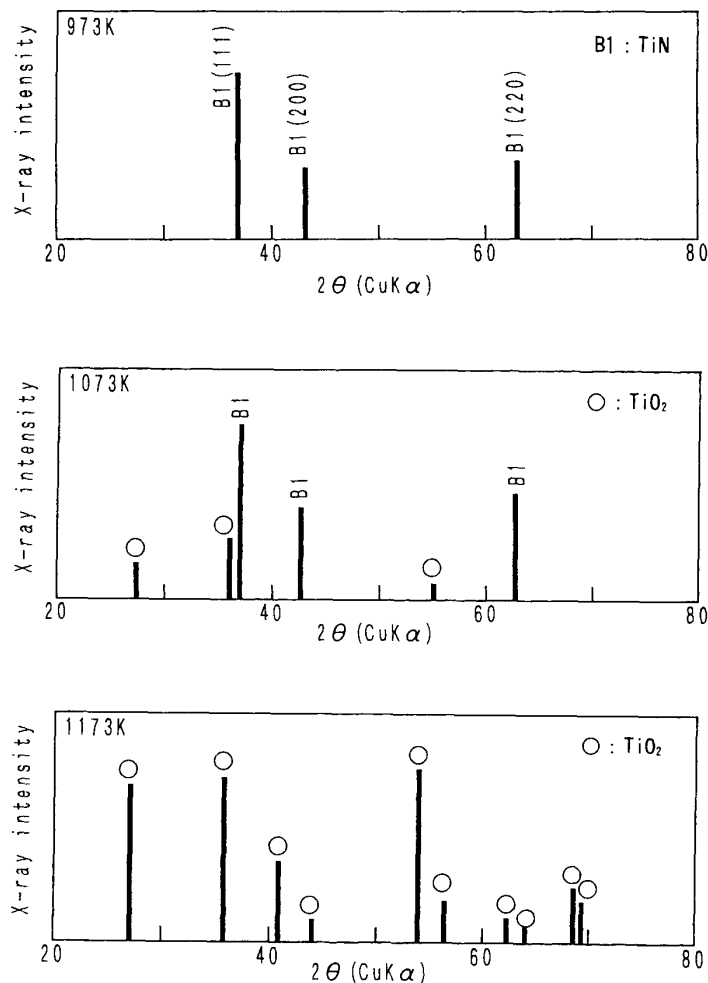
### 3.1 EPMA および XRD による皮膜の観察

作製した TiN および Ti-Al-N 膜の組成を調べるために、EPMA で点分析を行った。作製した TiN 膜の組成はほぼ Ti:N=50:50, Ti-Al-N 膜は Ti:Al=75:25 で合金組成とほぼ一致した。Ti-Al-N 膜の N 量は金属元素量に比べて 1:1 よりも小さく (Ti,Al):N=59:41 の組成であった。

またEPMAにてTiN膜およびTi-Al-N膜の面分析も行ったが、このレベルではTiやAlの偏析は認められなかった。

次に、XRDにより作製した膜の結晶構造を調べたところ、TiNとTi-Al-N膜は同じNaCl構造を持つことが分かった。ただ、このときの格子定数を比較すると、Ti-Al-N膜のほうがわずかに小さくなることが確認された。そこでAl量を変化させ、種々の組成の膜を作製し格子定数を測定したところ、Alの量の増加と共に格子定数が単調に減少することが明らかとなった。これは、NaCl構造を持つTiN格子のTi原子の位置に、より小さいAl原子が置換しているためと考えられる。Al量によって格子定数が変化するこのような傾向は、陰極アークイオンプレating法でTi-Al-N膜を作製した池田らの報告<sup>9)</sup>でも、同じように認められている。

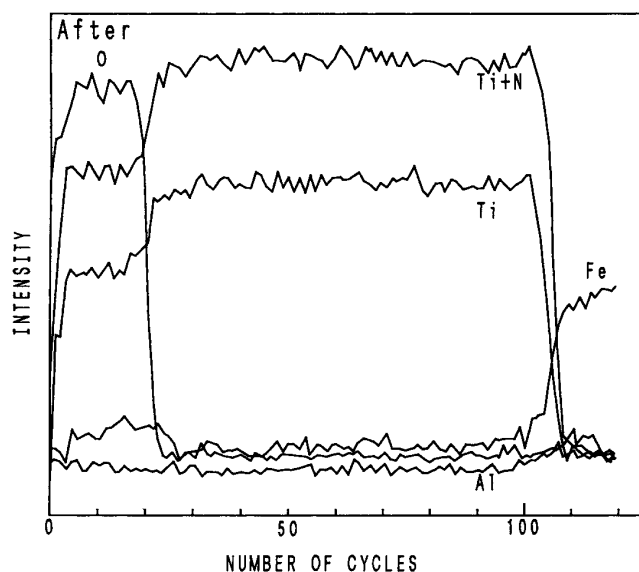
次に、TiNおよびTi-Al-N膜を各酸化温度にて21.6ks間酸化後、その酸化皮膜のXRDによる測定を行った。その結果、TiN膜の場合には、酸化初期からTiN + Anatase → Anatase + Rutile → Rutileの過程で変化することが明らかとなった。一方Ti-Al-N膜の場合には、Fig. 2に示すように酸化初期からTiN構造→TiO<sub>2</sub>の過程で変化していくことが分かる。また、酸化開始温度は、TiNが773K付近ですでにTiO<sub>2</sub>のピークが現れはじめたのに対して、Ti-Al-N膜は図から分かるように973KでもTiO<sub>2</sub>ピークは現れず、酸化開始温度が200K以上も高温へ移行している。



**Fig.2** X-ray diffraction patterns of Ti-Al-N films quenched from 973K, 1073K and 1173K respectively after 21.6ks oxidation in air.

### 3.2 AES での観察結果

Ti-Al-N 膜の酸化後の深さ方向の元素分布を調べるため、酸化温度 973K、保持時間 3.6ks で処理した皮膜の AES による測定結果を Fig. 3 に示す。なお酸化時間を 3.6ks としたのは、XRD の試料と同じ酸化時間では酸化層部分が厚すぎ酸化の状態が観察しにくいいためである。また図中で窒素については、前述したように Ti と重なるため Ti+N と表示した。この酸化条件下において、TiN は完全に酸化されてしまうが、Ti-Al-N では膜の一部で酸化が止まっている。このことから Al の添加された Ti-Al-N 膜の方が TiN に膜と比較して耐酸化性が向上していることが分かる。なお、Ti-Al-N 膜の AES による測定では、Al の検出感度が低いため Al の存在がはっきりと確認できなかった。



**Fig.3** Auger depth profiles of oxidized Ti-Al-N films. The sample was heated at 973K for 3.6Ks in air. (Number of cycles 60sec sputtering, Ar sputter rate of SiO<sub>2</sub> 100Å/min)

また TiN と Ti-Al-N 膜の酸化挙動を比較するため、低温度の 773K で TiN 膜を酸化させ、AES により深さ方向の分析を行った。各元素の深さ方向に対する変化の様子は、Fig. 3 で示した Ti-Al-N 膜の酸化皮膜の元素分布とほとんど相違点がなかった。すなわち TiN と Ti-Al-N の酸化膜の両方とも深さ方向に対して一定量の酸素を含む層があり、ある深さで酸素は急速に減少しはじめ試料膜と同じ組成となる。このことから、AES の結果からでは TiN と Ti-Al-N の酸化過程は比較的似た機構の様に思われる。

以上の AES の結果より、Ti-Al-N 膜は、TiN 膜に比べ耐酸化性が向上することが分かったが、Al 添加による酸化機構の違いを具体的に明らかにできなかった。特に

Ti-Al-N-O 系の中間相が存在するかどうか AES の分析で明確にできなかったため、続いて酸化膜を XPS によって観察した。

### 3.3 XPS による観察

#### 3.3.1 酸化前の TiN, Ti-Al-N 膜

酸化前の TiN, Ti-Al-N 膜は乾燥空气中で保存しておいたため、XPS で観察すると表面がわずかに酸化されているが、60sec 前後のエッチングで母材のピークが現れた。酸化前の TiN 膜の Ti2P3/2 および N1s の Binding Energy をみると、いずれのピークも TiN の位置 (Ti2P3/2:455.2eV, N1s:397.0eV) に現れることがわかった。

次に Ti-Al-N 膜の Ti2P3/2, N1s および Al2P を観察したところ、Fig. 4(a) に示すように Ti2P3/2 のピークは TiN のものと同じく、TiN (455.2eV) の位置にピークが現れた。N1s については Fig. 4(b) に示すように TiN (396.9eV) と AlN (397.3eV) の結合エネルギーの中央にピーク (397.1eV) が現れた。先に述べたように、TiN 膜を測定したところ、N1s は 397.0eV の位置に現れており、このピーク位置と比較すると TiN であるように思える。しかし、TiN と AlN の差が 0.4eV で、測定誤差を考えるとどちらのピークか区別が付きにくい。そこで Ti-Al-N 膜を帯電補正せずに測定を試みた。TiN は良電導性物質であり AlN は絶縁性物質であることより、

膜中に AlN の様な絶縁物質が存在すれば、その部分のみ帯電を起こすはずである．この測定の結果、ピーク位置は移動しない事を確認した．また同じ測定法で TiN 膜を測定したところ、ピーク位置のシフトは見られなかった．このことより酸化前の Ti-Al-N 膜中には絶縁物質である Al-N 結合が、ほとんど存在していないと推測される．また Ti-Al-N 膜中の Al2P ピークは通常の積算回数 (JEOL 社製: 5 回) では現れなかったため、50 回行ったところ、Fig. 4(c) に示すようにピークが現れたが、この時のピーク位置から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることが分かった．さらにエッチングを進めると、図のように Al2P 付近のピークは小さくなった．

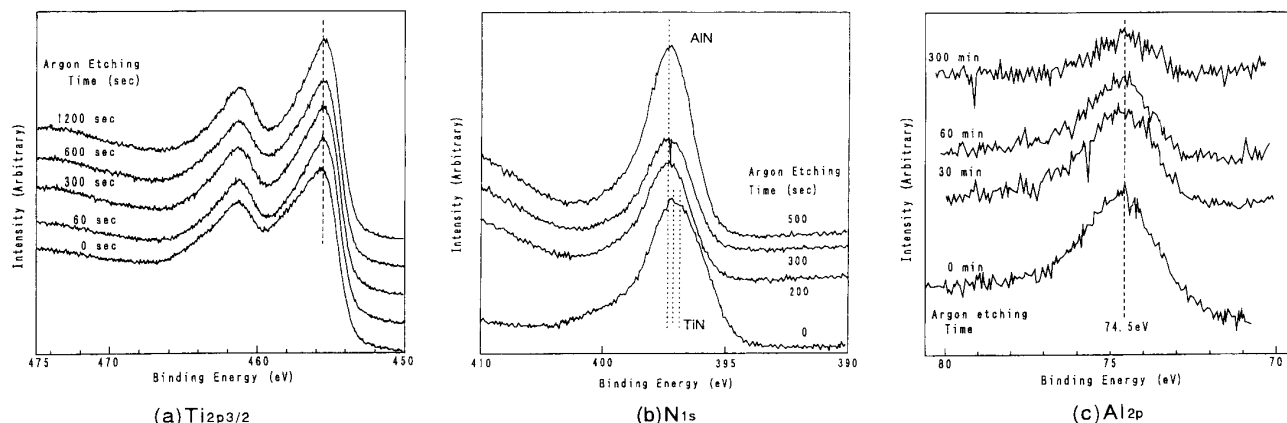


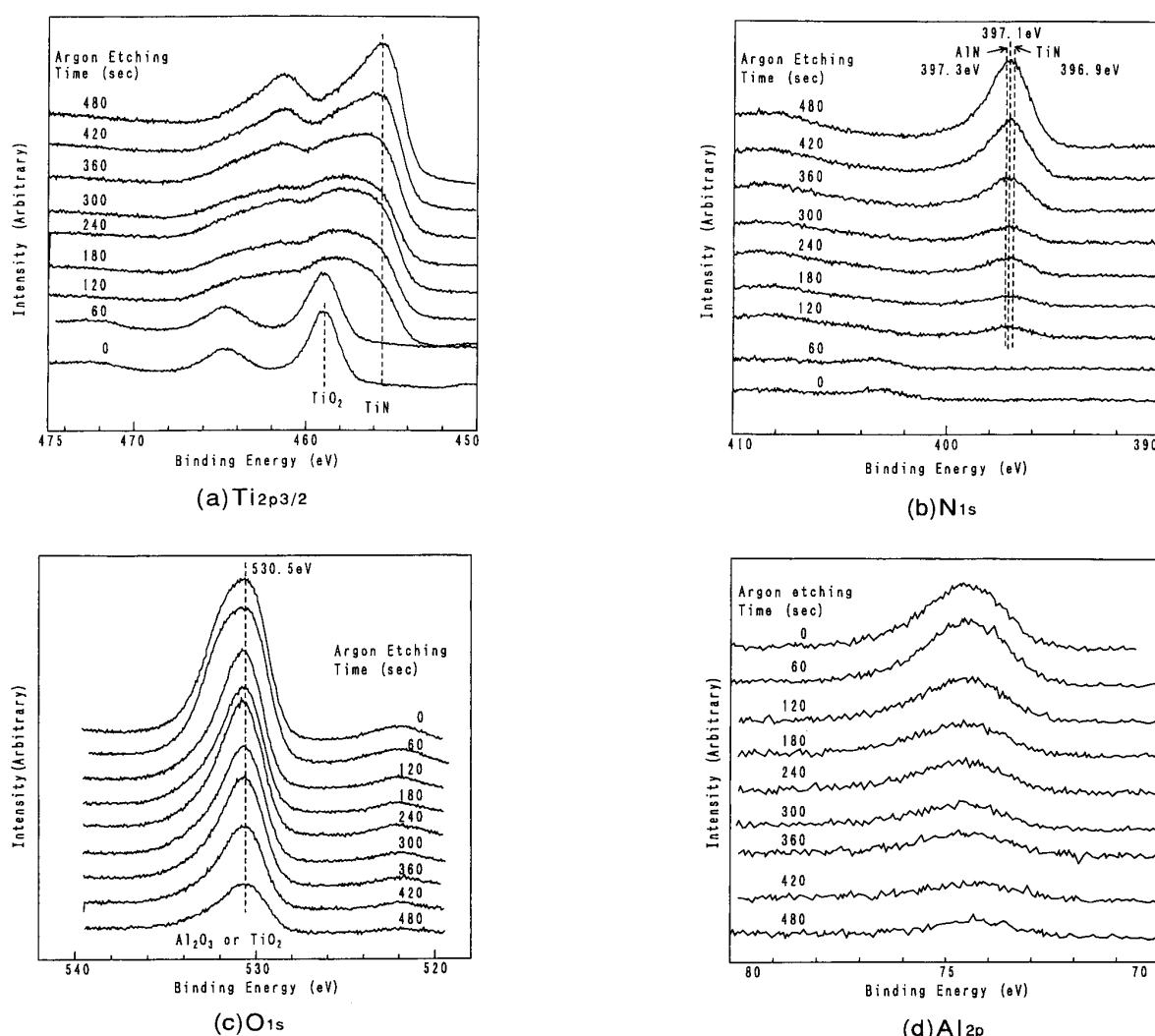
Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of Ti-Al-N film deposited using an activated reactive evaporation method with single vapor source of Ti-Al alloys.

### 3.3.2 酸化後の TiN, Ti-Al-N 膜

TiN 膜を、酸化温度 773K、保持時間 3.6ks で処理した場合、表面では  $\text{TiO}_2$  と同じ結合エネルギーの  $\text{Ti}2\text{P}_{3/2}$  のピークが現れ、エッチングを行っていくと TiN のピークへ変化するのが確認された．また表面付近の  $\text{O}1\text{S}$  のピークを見ると 530.5eV の位置になっていたことから、表面には  $\text{TiO}_2$  のみが生成していると考えられる． $\text{N}1\text{S}$  はエッチング前はピークが現れず、エッチングを進めていくと順次強度が強くなった．現れてきたピーク位置は、酸化前と変わらないことも確認した．ここで Ti と N の比が変化すると電荷移動が起こり、ケミカルシフトが起こると報告されているが<sup>10)</sup>、本実験の測定結果ではケミカルシフトは認められず、Ti と N の比は変化していないと考えられる．以上のことから、XPS で TiN の酸化膜を観察した結果、Ti-N-O 系中間生成物は認められず  $\text{TiO}_2$  のみが確認された．酸化された TiN の最表面は  $\text{TiO}_2$  であり、深さ方向に対してその存在量は減少し、それに合わせて TiN が増加してくると思われる．このことは、AES で得られた結果と良く一致している．

次に Ti-Al-N 膜を 973K にて酸化させると、Fig. 5(a) に示すように  $\text{Ti}2\text{P}_{3/2}$  のスペクトルは  $\text{TiO}_2$  (458.5eV) の位置にピークが現れ、エッチングを行っていくに従い TiN の位置 (455.2eV) にピークが移るのが認められる．また、 $\text{N}1\text{S}$  のピークは Fig. 5(b) のように最表面では現れず、エッチングを進めていくと、120sec 付近からピークが現れ、順次強度が強くなっている．この時のピーク位置は 397.0eV であった．これは TiN 膜の酸化時の様子と良く似ている． $\text{N}1\text{S}$  については、前述した酸化前の状態と同じで、TiN (397.0eV) と AlN (397.3eV) の結合エネルギーの中央にピークが現れ、どちらのピークであるか区別が付きにくい．そこで 3.3.1 で述べた方法と同様の実験を行ったところ、 $\text{N}1\text{S}$  はピーク位置がずれなかったことより、このピークも TiN であると思われる．酸素の場合、Fig. 5(c) に示すように  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $\text{O}1\text{S}$

ピーク位置が重なっているため、XPS では  $\text{TiO}_2$  か  $\text{Al}_2\text{O}_3$  かの判定ができなかった。一方最表面の  $\text{Al}2\text{p}$  ピークを見ると、5(d) のようにピーク強度がかなり大きくなっていることが分かる。この時のピーク位置は  $74.5\text{eV}$  であった。Al 酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルミナ) を測定したとき、同じ位置にピークが現れたことから、このピークは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と推定される。図よりエッチングを進めていくと、このピーク強度は次第に小さくなることがわかる。従って、表面付近に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く形成されていると考えられる。以上の結果から、Ti-Al-N を酸化させた皮膜表面には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  が形成されていることが分かる。特に、Al は酸化前の状態では確認できなかったが、酸化によって検出できるレベルまで増加することが明らかとなった。このことより Al は酸化により膜内部から表面方向に外向拡散し、結果として表面の Al 酸化物の形成量が増加したと推察される。



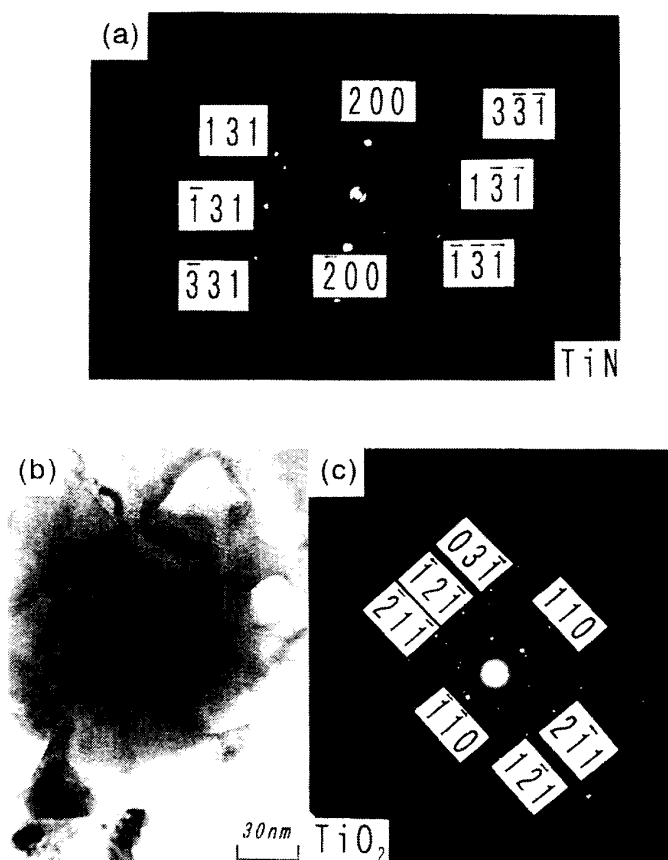
**Fig. 5** X-ray photoelectron spectra of oxidized Ti-Al-N film. The sample was heated at  $773\text{K}$  for  $3.6\text{ks}$  in air.

これらのXPSでの測定結果は、深さ方向に対しては数十Åの情報であるが、膜の平面方向に対してはかなり広い範囲の情報で、平均的な情報であると言える。また、深さ方向に対してもArエッチングの時間間隔が大きいため、細やかな情報であるとは言い難い。従って、TEMによってAESおよびXPSでは判定できない微小領域を観察した。



### 3.4 TEMによる観察

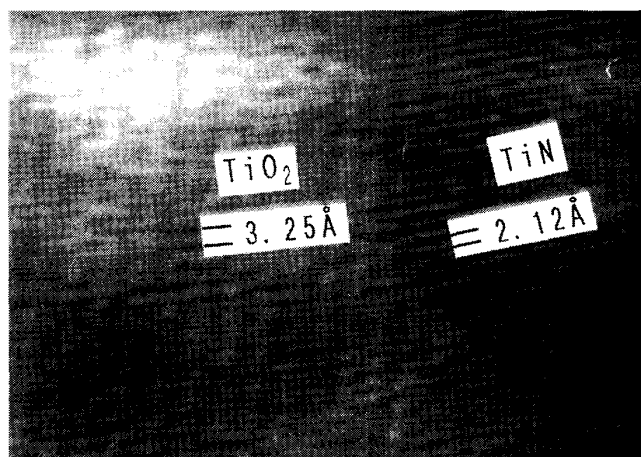
酸化させた試料の微細構造および中間生成相の有無を確認する目的で、TEMにより観察を行った。まずTiNを酸化温度773K、保持時間3.6ksで処理してTEMにより観察を行ったところ、Fig. 6(b)に示すように組織が非常に細かい結晶粒(50~100nm)からできていることが明らかとなった。TiN膜の電子線回折像では、酸化前は(a)に示すようにTiNのみであったが、酸化後はFig. 6(c)に示すように正方晶 $\text{TiO}_2$ が確認できた。Fig. 7に示すように界面の格子像から、 $\text{TiN} \rightarrow \text{TiO}_2$ に直接変化している部分も観察された。しかしながら、詳細に観察してもTi-N-O系中間生成相は確認されなかった。



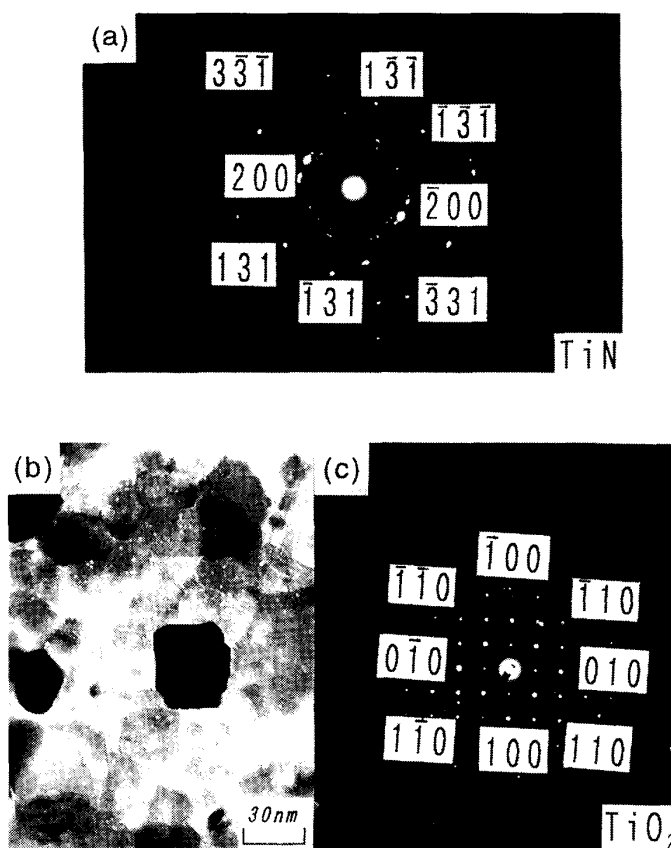
**Fig. 6** (a)Electron diffraction pattern of TiN film deposited using ARE. (b)Transmission electron micrograph and (c)Electron diffraction pattern of oxidized TiN film at 973K for 3.6ks in air.

Ti-Al-N膜についても、酸化前と酸化温度973K、保持時間3.6ksで処理後の膜の状態をTEMにて観察した。酸化前のTi-Al-N膜を観察したところTiNと同じように、Ti-Al-N膜も非常に細かい結晶粒(50~100nm)からできていることが分かった。電子線回折像からはFig. 8(a)に示すようにTiNのみ確認できた。これらのことからTiNとTi-Al-Nの結晶の大きさや形に差はなく、膜の構造はほぼ同一であると考えられる。

次に酸化後のTi-Al-Nを観察したところ、Fig. 8(b)に示すように組織がTiNと同じように細かい結晶粒で形成されていることが分かる。電子線回折像ではFig. 8(c)のように $\text{TiO}_2$ のみ確認できたが、その他の中間相の確認はできなかった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はTEMでは確認することが出来なかった。一方EPMAによる膜の組成分析では、Alが存在したことから、酸化後の膜中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ は結晶構造を明確に示さない微結晶か非晶質であると推察される。



**Fig. 7** HRTEM micrograph of oxidized TiN film at 973K for 3.6ks in air.



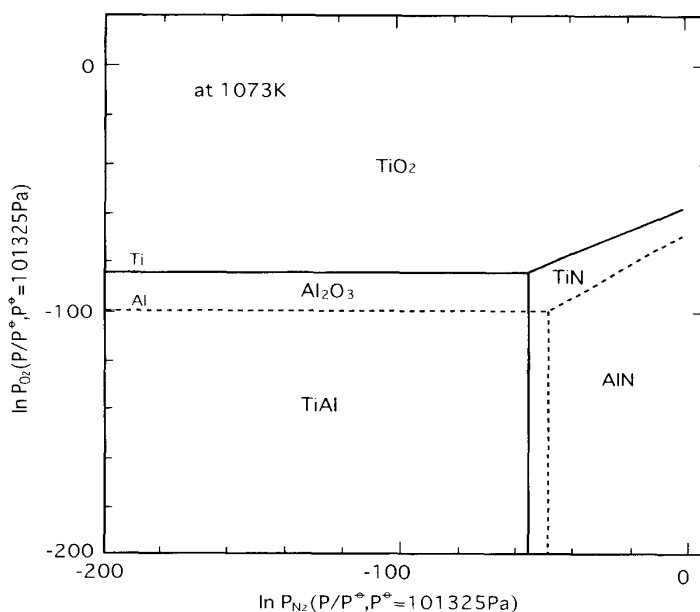
**Fig. 8** (a)Electron diffraction pattern of Ti-Al-N film deposited using ARE. (b)Transmission electron micrograph and (c)Electron diffraction pattern of oxidized Ti-Al-N film at 973K for 3.6ks in air.

#### 4. 考 察

Ti-Al-N 膜は TiN 構造中に Al が置換していると先に述べた. これは, Ti12 配位で立方晶 B1 構造をとる Ti 原子の位置に立方晶 B1 構造に, Ti よりも原子半径の小さく 8 配位位置をとり

やすいAlが置換する準安定状態であると考えられる。この膜が酸化状態になると、12配位位置のAlが優先的にポテンシャルの低い状態である酸化物になりやすく、その結果、Al原子が選択的に酸化され、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成されたものと考えられる。このように比較的安定な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化膜が表面付近に形成されることにより、膜内部への酸素の拡散が遅れ、耐酸化性が向上すると考えられる。このことは膜の酸化状態の観察より、Ti-Al-N膜でAlが選択的に酸化されることから明らかである。しかしながら前述したようにTi-Al-N膜中のAlの存在状態がわからないので、膜がTiNとAlNの混合状態と仮定して熱力学的に考察した。TiNとAlNのどちらが酸素に対して安定であるかを知る尺度の一つとして、標準自由エネルギーが挙げられる。ここでは、 $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TiNとAlNの熱力学的安定性を比較し検討を行った。

Fig. 9に673~1073KのM(Ti, Al)-N-O系ポテンシャル状態図を示す。この図を見ても分かるように、Al酸化物はTi酸化物よりも安定であり、また、窒化物はTi窒化物のほうがAl窒化物よりも安定であることも分かる。Ti-Al-N膜中のAlがAlNの状態で存在することは確認していないので、単純にこの結果と比較することはできないが、熱力学的にはTiNとAlNではAlNのほうが酸化されやすいことから、Ti-Al-N膜中のAlとTiでは、Alのほうが酸化されやすいと考えられる。



**Fig. 9** Potential diagram of M(Ti, Al)-N-O system at 1073K.

次に、実際にTiNとAlNを大気中で酸化させたときの耐酸化性を比較した結果をFig. 10に示す。試料はTiN、AlN共に粉末を100mg秤量し、昇温速度5K/minで1473Kまでの重量変化を測定した。その結果、AlNはTiNに比べて酸化開始温度が約200K高く、重量増加曲線も緩やかに増加していることが分かった。それぞれの酸化時の生成物は、XRDの結果から $\text{TiN} \rightarrow \text{TiO}_2$ 、 $\text{AlN} \rightarrow \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ である。この様に、粉末を用いた予備実験ではTiNのほうがAlNよりも酸化されやすく、先程述べた熱力学の結果と異なる。そこで $\text{TiO}_2$ 中および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の拡散係数比較すると、Fig. 11に示すように $\text{TiO}_2$ のほうが $\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べてかなり大きいことが分かる。このことから、熱力学的には、TiNよりもAlNのほうが酸化され易いが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

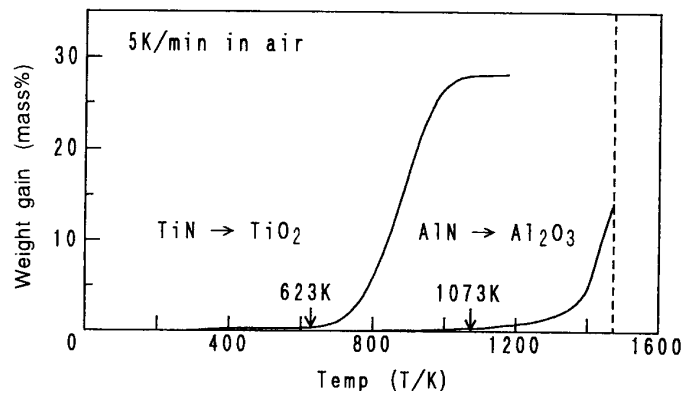


Fig. 10 Thermogravimetric analysis of TiN and AlN powder.

酸化物が表面に形成されるため結果的に AlN の耐酸化性が向上するものと考えられる。

また前述したように Ti-Al-N 膜を酸化させた実験では, 中間生成相, 特に  $\text{TiO}_2$  よりも低次の Ti 酸化物等の存在は認められなかった. そこで, 熱力学的に  $\text{TiN} \rightarrow \text{TiO}_x (x < 2) \rightarrow \text{TiO}_2$  の反応が起こるかどうかの検討を行った. なお, その他中間相として考えられる Ti-N-O 系酸窒化物や, Al-N-O 系酸窒化物, Ti-Al-N-O 系複合酸窒化物等については, 熱力学データがないため検討できなかった. Fig. 12 に Ti-N-O 系ポテンシャル状態図を示す. この図から, TiN が図中 A で示すような領域から酸素分圧が増加していくと低次の酸化物である  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  が生成する可能性がある. TiN と Ti-Al-N 膜を酸化させたとき, 共にこの様な低次の酸化物が確認できなかった原因として, 膜中の窒素分圧が高すぎ, 図中に示す⑤後の反応になっているか, もしくは③の反応を経由して  $\text{TiO}_2$  が生成しているが, ④で示される  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の  $\text{TiO}_2$  への酸化反応が③の反応より速いためと考えられる. 今回の実験では, どちらか明確にできなかったが, TEM

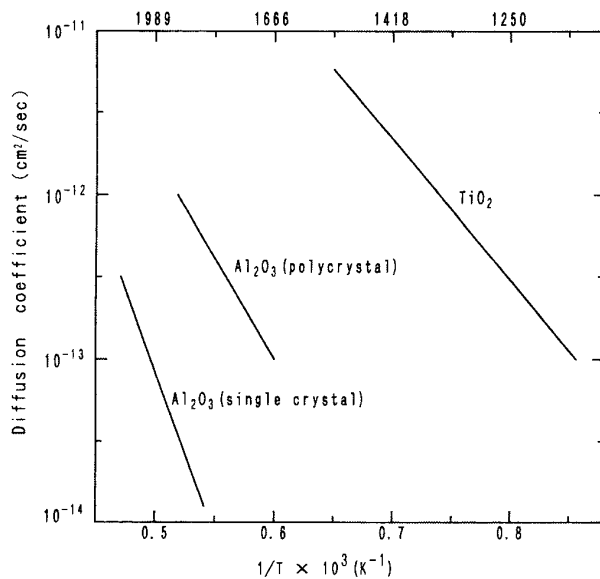


Fig. 11 Diffusion coefficient of oxygen in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

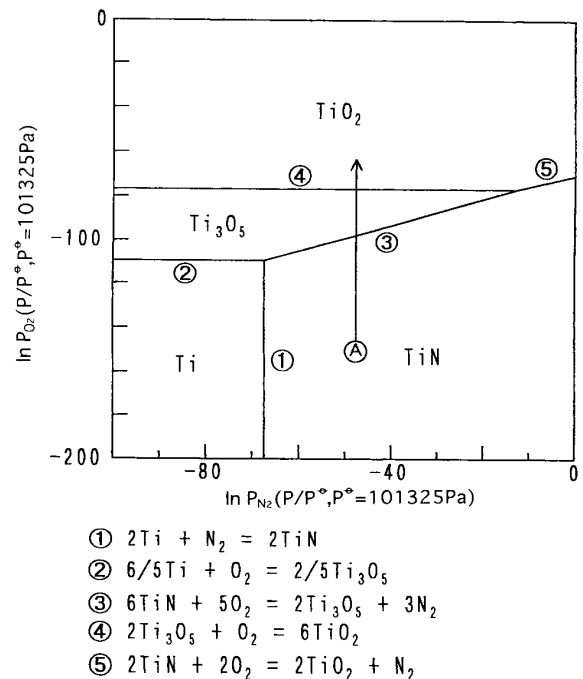


Fig. 12 Ti-N-O potential diagram at 900K.

観察でも  $\text{TiO}_2$  しか認められていないことから直接  $\text{TiO}_2$  が生成している可能性が高いと考えられる。

## 5. 結 言

ARE 法にて作製した、TiN および Ti-Al-N 系膜の酸化機構を解明するために、酸化前と酸化後の膜の観察を行ったところ、以下の結果を得た。

- (1) ARE 法によって作製した Ti-Al-N 膜は、同方法で作製した TiN 膜よりも酸化開始温度が 200K 以上向上した。
- (2) Ti-Al-N 膜は立方晶 B1 構造をとり、Al 原子は Ti 原子と置換していると考えられる。
- (3) TiN 膜は酸化すると、 $\text{TiN} \rightarrow \text{TiO}_2$  以上の過程で直接変化し、中間生成相は生成しない。
- (4) Ti-Al-N 膜は、 $\text{Ti-Al-N} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  の酸化過程で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層が表面に形成され、この酸化保護膜により耐酸化性が向上する。

## 文 献

- 1) 井上尚三, 内田仁, 日置淳司, 小寺沢啓司: 日本金属学会誌, **60** (1996), 1090.
- 2) Munz, W.-D.: J.Vac.Sci.Technol., **A4(6)** (1986), 2717.
- 3) Molarius, J.M., Korhonen, A.S., Harju, E. and Lappalainen, R.: Surface and coatings Technol., **33** (1987), 117.
- 4) Leyendecker, T., Lemmer, O. and Esser, S.: Surface Coatings Technol., **48** (1991), 175.
- 5) Fleming, M.G. and Hashmi, M.S.J.: J.Materials Processing Technol., **32** (1992), 488.
- 6) 川名淳雄, 市川博司: 資源・素材学会誌, **108** (1992) No.12, 868.
- 7) Bunshah, R.F. and Raghuram, A.C.: J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972), 1385.
- 8) Raghuram, A.C. and Bunshah, R.F.: J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972), 1389.
- 9) Ishida, A., Ogawa, K., Kimura, T. and Takei, A.: Thin Solid Films, **191** (1990), 69.
- 10) 社団法人窯業協会, 窯業協会編集委員会講座小委員会編: 「セラミックスのキャラクターゼーション技術」